

FLAME RETARDANT SYNTHETIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP53025660
Publication date: 1978-03-09
Inventor(s): ITO SHUNICHI; others: 03
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: JP53025660
Application Number: JP19760100165 19760824
Priority Number(s):
IPC Classification: C08K3/00
EC Classification:
Equivalents: JP59033135B

Abstract

PURPOSE:A flame retardant synthetic resin composition with less dripping tendency and delayed starting of dripping upon burning, prepared by incorporation of a small amount of fine powdery filler.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—25660

⑪Int. Cl.².
C 08 K 3/00

識別記号
C A M

⑫日本分類
25(1) A 26
25(1) A 211.2
25(1) A 29

庁内整理番号
7438—48
6358—48
7438—48

⑬公開 昭和53年(1978)3月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭難燃性合成樹脂組成物

⑮特 願 昭51—100165

⑯出 願 昭51(1976)8月24日

⑰発 明 者 伊藤俊一
横浜市鶴見区東寺尾台東台21—
2

同 山口芳之
横浜市神奈川区三枚町543

⑱発 明 者 菅野福男
横浜市保土ヶ谷区岩井町315
同 長谷川昇

⑲出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑳代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性合成樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 添加型あるいは反応型の難燃剤で難燃化された合成樹脂100質量部に対して、その平均粒径が100μm以下の無機質微粉末0.1～15質量部添加することを特徴とする難燃性合成樹脂組成物。
2. 無機質微粉末が平均粒径50μm以下であることを特徴とする特許請求の範囲1の難燃性合成樹脂組成物。
3. 無機質微粉末がファイナシリカであることを特徴とする特許請求の範囲1の難燃性合成樹脂組成物。
4. 無機質微粉末の添加量が合成樹脂100質量部に対し0.2～10質量部であることを特徴とする特許請求の範囲1の難燃性合成樹脂組成物。

5. 合成樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲1の難燃性合成樹脂組成物。

6. 合成樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、またはポリアミド系樹脂の一種または二種以上の組み合わせであることを特徴とする特許請求の範囲5の難燃性合成樹脂組成物。

7. 難燃剤がハロゲン含有化合物、リン含有化合物、アンタモンあるいはホウ素含有化合物の一種または二種以上の組み合わせであることを特徴とする特許請求の範囲1の難燃性合成樹脂組成物。

8. ハロゲン含有化合物が、ハロゲンが結合した芳香核を有するハロゲン化芳香族系化合物であることを特徴とする特許請求の範囲7の難燃性合成樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は難燃性の合成樹脂組成物に関するものであり、特に難燃剤および微粉末充填剤を含

は合成樹脂組成物に関するものである。

合成樹脂は特殊なものを除いて一般に可燃性であり、電気機器部品、建材、家具調製品、あるいはその他の広い分野において使用されるものには難燃化が必要とされている。合成樹脂の難燃化は、合成樹脂に各種の難燃剤を添加して行う方法が一般的であり、難燃剤として多数の化合物が知られている。たとえば、ハロゲン含有化合物、リン含有化合物、窒素含有化合物などが知られている。これらの難燃剤は、合成樹脂の着火や燃焼を防止、離炎の際に速やかに消火、などの効果を有している。

しかしながら、合成樹脂の難燃化は、単に前記のように合成樹脂の可燃性を低下させるのみでは充分でない。合成樹脂の燃焼の際、溶解した合成樹脂の液滴が滴下する現象がみられる。液滴が滴下すると液滴による火傷や汚染の原因となり、また液滴が着火していると燃焼の原因となる。このため、合成樹脂の難燃化の場合には、この液滴の滴下防止策も必要と考えられる。

ばれるケイ酸、あるいはケイ酸塩などが好ましい。即ち、本発明は添加型あるいは反応型の難燃剤で難燃化された合成樹脂100重量部に対して、その平均粒径が100 μ m以下の無機質微粉末0.1~1.5重量部添加することを特徴とする難燃性合成樹脂組成物である。本発明難燃性合成樹脂組成物は、燃焼の際に液滴の滴下が少く、かつ滴下開始までの時間が長いので、UL-94に規定されたV-0、V-1の条件に充分満足しうるものである。

また、無機質微粉末は特定の難燃剤に対してその合成樹脂との混練性を改良する。たとえば、トリス(2,3-ジブロムプロピル)イソシアネレートなどの比較的融点の低い難燃剤は、合成樹脂との混練が困難であることが知られている。即ち、合成樹脂の溶解前に難燃剤が溶解し、この難燃剤液中で合成樹脂ペレットがスリッパしてしまい混練が不充分となり、かつ吐出が不安定となり難燃剤液が混練機から吹き出すような現象が生じる。このような低融点の難燃剤と無

たとえば米国の標準的な難燃化規格であるUL-94では、V-0およびV-1にランクされるためには滴下物がないことが必要条件とされている。

従来、滴下しめい合成樹脂の難燃化に際して、滴下を防止する手段として知られている方法は、合成樹脂のブレンドや特殊な配合物の添加である。たとえば、シリコンガムのブレンド、炭化ビニル樹脂やメチルメタクリレート重合体などのブレンド、無機質繊維などの配合物の添加が知られている。しかし、これらの配合は特定の合成樹脂に対して有効であるにすぎないのみならず、無機質繊維を合成樹脂に均一に配合することは容易でない。

本発明者は、難燃剤で難燃化された合成樹脂の滴下を防止する方法を種々研究検討した結果、少量の微粉末充填剤の添加が有効であることを見出した。微粉末充填剤とは、その大部分の粒径が100 μ m以下、特に50 μ m以下の無機質充填剤であり、たとえばファインシリカと呼

機質微粉末とを併用すると、難燃剤の見掛けの容積率が上昇し、混練性が改善されることが見い出された。従つて、本発明は単に合成樹脂の滴下防止の効果ばかりでなく、比較的融点の低い難燃剤を用いる場合、合成樹脂と難燃剤との混練性を改善する効果を有するものである。

本発明における無機質の微粉末充填剤は前記のように、その平均粒径が100 μ m以下、特に50 μ m以下のものが好ましい。たとえば、ファインシリカ、炭化アルミニウム、炭化チタン、炭酸カルシウムあるいはその他のものがあり、特にファインシリカが好ましい。ファインシリカとは、平均粒径10~30 μ mの無水ケイ酸、含水ケイ酸、含水ケイ酸カルシウム、および含水ケイ酸アルミニウムの総称であり、ホワイトカーボン、エアロジルなどとも呼ばれている。無機質の微粉末充填剤の添加量は難燃化された合成樹脂100重量部に対して0.1~1.5重量部、好ましくは0.2~1.0重量部である。この添加量より少ない場合、滴下防止の効果が充分に

発現できず、またこの添加量より多い場合は、その効果はそれ以上増加しないのみならず、合成樹脂の機械的性質の劣化やコストの上昇を招き好ましくない。

添加型あるいは反応型の融熱剤の合成樹脂への添加量は、合成樹脂を融熱化しうる量使用され、特に限定されない。しかし通常は合成樹脂に対して1〜50重量部使用され、好ましくは5〜30重量部である。融熱剤としては合成樹脂を融熱化しうるあらゆる種類の融熱剤を使用できるが、好ましくはハロゲン含有化合物、リン含有化合物、アンチモンあるいはホウ素含有化合物、またはこれらの組み合わせである。特に、ハロゲン含有化合物またはこれと三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物との組み合わせが好ましい。ハロゲン含有化合物のハロゲンとしては塩素または臭素であり、特に臭素が有効である。ハロゲン含有化合物としては臭化アンモニウムなどの無機化合物もあるが、有機化合物が普通である。ハロゲン含有化合物として

特に好ましいものはハロゲン化された芳香核を有するハロゲン化芳香族系化合物である。たとえば、ヘキサブロムベンゼン、デカブロムジフエニル、デカブロムジフエニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールAおよびその誘導体、テトラブロムビスフェノールBおよびその誘導体、などがある。その他芳香族系化合物以外のものとしては、トリス(2,3-ジブロムプロピル)イソシアヌレート、塩素化パラフィン、塩素化ジールスアルダー付加物、ヘキサブロムシクロデカンなどの脂肪族系、脂環族系のハロゲン化物がある。また、上記融熱剤は主として添加型であるが、その他反応型の融熱剤、たとえばテトラブロムフタル酸、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのヒドロキシアルキルエーテル、臭化ビニルなども使用できる。

合成樹脂としては、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂があり、本発明はその両者に適用しうるが、好ましくは熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂

は加熱により軟化し、特に燃焼時などの高温下では容易に液化し、滴下し易いものである。従つて、本発明はこの熱可塑性樹脂に適用することが適当である。可燃性の熱可塑性樹脂としては、炭素と水素からなる熱可塑性樹脂、あるいは炭素と水素に酸素および/または窒素を含む熱可塑性樹脂である。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ABS、ABSなどのポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12などのポリアミド系樹脂、ポリメタクリレート、ポリアクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールなどのポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、セルロース誘導体系樹脂などである。特に、本発明における合成樹脂と

しては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂である。これらの合成樹脂は、成形品用、繊維用あるいはその他の形状形態で使用されるが、本発明では特に成形用に使われるものに通じている。

これらの合成樹脂は前記微粉末状充填剤、融熱剤以外の板々の添加剤を添加しうる。たとえば、充填剤、着色剤、可塑剤、安定剤、融熱剤、強化剤、補強剤あるいはその他の各種添加剤である。これらの添加剤は合成樹脂に対して0.1〜60重量部、普通5〜40重量部添加される。勿論、添加剤の量がこれより少ない場合、あるいは全く使用されない場合、またはこの量以上に使用される場合もある。比較的多量に使用される場合があるものは、充填剤、補強材および可塑剤である。

以上、溶融燃焼時などの場合に液滴の滴下の少ない本発明融熱性合成樹脂組成物の詳細を説明したが、以下にさらに実施例によつて具体的に

説明する。勿論、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではなく、さらに種々の適用が可能なるものである。

実施例 1

耐耐熱性ポリステレン樹脂（以下 H I P B と略す、商品名スタイロン 492）にテトラブロムビスフェノール A（TBA）、三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を HIPB : TBA : Sb_2O_3 = 83 : 14 : 3 の割合で混合し、かつこの混合物に対して 4 重量部の各種充填剤を加えた。この樹脂混合物を射出成形して板厚 $\frac{1}{8}$ インチの試験片を成形した。この試験片を UL-94 規格で試験し、メタンガスによるフレイム（長さ $\frac{3}{4}$ インチ）接触により滴下をきたす迄の時間（耐滴下性）を測定した。その結果を比較例とともに表-1 に示す。

表-1

	充 填 剤 (商品名)	形 状	粒子サイズ (μ)	耐滴下性 (秒)
				—
実施例	フアインシリカ (エアロジル 200)	不定形	0.012	45
	Al_2O_3 (アルミニウムオキサイド C)	球 形	0.02	42
	TiO_2 (チタニウムオキサイド P-25)	球 形	0.03	41
比較例	ケイ石粉 (ハイシリカ)	不定形	0.5~2	35
	ケイ酸土 (セラトム MW-25)	"	2~3	35
	タルク (ハイフイラー 1.5)	板 状	30~50	37
	カオリン	六角板状	0.5~2	36
	環 母	薄片状	10~80	35
	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (ハイジライト)	不定形	3~20	38
	ガラスビーズ (GP-02)	球 状	30	34
	アスベスト	繊維状	0.1~18	36

実施例 2

実施例 1 と同じ樹脂組成物を用い、充填剤の添加量および試験片の板厚を変えて同じ試験を行った。その結果を表-2 に示す。

表-2

	充 填 剤	添加量 (重量部)	耐滴下性 (秒)	
			厚さ $\frac{1}{8}$ "	厚さ $\frac{1}{16}$ "
実施例	—	—	26	18
	フアインシリカ	4	45	26
		8	129	56
	アルミニウムオキサイド C	4	42	23
		8	73	37
	チタニウムオキサイド P-25	4	41	22
比較例		8	59	34
	ガラスファイバー	4	42	21
		8	53	29
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4	38	19
		8	40	19
		16	39	19

実施例 3

ポリプロピレン（PP と略す、商品名ノーブレン MH-4）、デカブロムジフエニルエーテル（DBDPO）、三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を PP : DBDPO : Sb_2O_3 = 70 : 26 : 4 の割合で混合し、かつこの樹脂組成物にフアイン

シリカを添加量を変えて添加し、実施例 1 と同様に耐滴下性を測定した。その結果を表-3 に示す。

実施例 4

ポリアミド（PA と略す、商品名ノベミッド 1020）、デカブロムジフエニルエーテル（DBDPO）、三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を PA : DBDPO : Sb_2O_3 = 80 : 15 : 5 の割合で混合し、かつこの樹脂組成物にフアインシリカを添加量を変えて添加し、実施例 1 と同様に耐滴下性を測定した。結果を表-3 に示す。

実施例 5

ポリブチレンテレフタレート（PBT と略す、ノバドール 5010）、デカブロムジフエニルエーテル（DBDPO）、三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を PBT : DBDPO : Sb_2O_3 = 84 : 12 : 4 の割合で混合し、かつこの樹脂組成物にフアインシリカを添加量を変えて添加し、実施例 1 と同様に耐滴下性を測定した。結果を表-3 に示す。

表-3

フアインシリカ添加量 (重量%)	耐熱下性 (秒)		
	実施例3	実施例4	実施例5
0	5	14	17
0.3	5	15	17
0.7	29	18	19
1.0	43	23	25
3.0	49	32	33
5.0	54	37	49
7.0	79	48	57

実施例6

ポリプロピレン (PP と略す, ノーブレン BC-3B) に トリス (2,3-ジブromプロピル) イソシアレート (TAIC-6B), 三酸化アンチモン (Sb_2O_3) を PP : TAIC-6B : Sb_2O_3 = 70 : 24 : 6 の割合で混合し、かつこの樹脂組成物にフアインシリカ (エアロジル 200) を3重量%添加した樹脂組成物の板厚 $1/16$ " の耐熱下性は65秒 (フアインシリカ無添加の場合

合11秒)であつた。更にTAIC-6B (融点 $100 \sim 110^\circ C$) のような樹脂の溶融温度に比し低い融点を有する難燃剤と樹脂を押出成形で混練する場合樹脂の溶融前に難燃剤が溶融し混合が不均一となるが、ここにフアインシリカが共存する場合には均一混合が可能となる効果も発現される。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.